

013362422 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2000-534361/200049

XRAM Acc No: C00-159435

XRPX Acc No: N00-395316

Fabrication of an article such as battery device or an electron field emitter comprises providing an array of aligned carbon nanotubes and truncating a portion of the nanotubes so that they are free of end caps

Patent Assignee: LUCENT TECHNOLOGIES INC (LUCE ); AGERE SYSTEMS GUARDIAN CORP (AGER-N)

Inventor: JIN S; KOCHANSKI G P; ZHU W

Number of Countries: 029 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 1022763	A1	20000726	EP 2000300369	A	20000119	200049	B
AU 200012515	A	20000727	AU 200012515	A	20000120	200049	
CA 2295290	A1	20000725	CA 2295290	A	20000110	200051	
JP 2000223005	A	20000811	JP 200015645	A	20000125	200053	
US 6283812	B1	20010904	US 99236933	A	19990125	200154	

Priority Applications (No Type Date): US 99236933 A 19990125

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 1022763 A1 E 18 H01J-009/02

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

AU 200012515 A B82B-001/00

CA 2295290 A1 E H01J-001/304

JP 2000223005 A 13 H01J-001/304

US 6283812 B1 H01J-009/02

Abstract (Basic): EP 1022763 A1

NOVELTY - An article is fabricated by providing an array of aligned carbon nanotubes (42) and truncating a portion of the nanotubes such that at least 10 percent are free of end caps. A device comprises truncated carbon nanotubes having a height within 30 percent of the average truncated height, with at least 10 percent, preferably at least 50 percent, free of end caps.

USE - Especially in an energy storage device (claimed) e.g. a high density hydrogen battery for e.g. an electric vehicle; and also in a flat panel display device or a microwave amplifier.

ADVANTAGE - The open-ended carbon nanotube structure provides high hydrogen adsorption capacity as well as high-emission cap-free tips.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a method for carbon nanotube truncation in which the carbon nanotube ends are dissolved by solid state diffusion.

aligned carbon nanotubes (42)

pp: 18 DwgNo 3B/11

Title Terms: FABRICATE; ARTICLE; BATTERY; DEVICE; ELECTRON; FIELD; EMITTER; COMPRIZE; ARRAY; ALIGN; CARBON; TRUNCATE; PORTION; SO; FREE; END; CAP

Derwent Class: L03; V05; W02; X16; X21

International Patent Class (Main): B82B-001/00; H01J-001/304; H01J-009/02

International Patent Class (Additional): B01J-020/20; B82B-003/00;

C01B-003/00; C01B-031/02; H01J-001/30; H01J-009/12; H01J-019/24;

H01J-023/05; H01J-025/38; H01J-029/04; H01J-031/12

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-C02; L03-H05

Manual Codes (EPI/S-X): V05-L01A3A; V05-L05B5; V05-L05D1; W02-G03A3; X16-C; X21-A01F; X21-B01A

(18)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-223005

(P2000-223005A)

(43)公開日 平成12年8月11日(2000.8.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク(参考)
H 01 J 1/304		H 01 J 1/30	F
B 01 J 20/20		B 01 J 20/20	A
C 01 B 31/02	1 0 1	C 01 B 31/02	1 0 1 F
H 01 J 9/02		H 01 J 9/02	B
23/05		23/05	

審査請求 未請求 請求項の数28 OL (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-15645(P2000-15645)

(22)出願日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(31)優先権主張番号 09/236933

(32)優先日 平成11年1月25日(1999.1.25)

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 596077259

ルーセント テクノロジーズ インコーポ  
レイテッド

Lucent Technologies  
Inc.

アメリカ合衆国 07974 ニュージャージ  
ー、マレーヒル、マウンテン アベニュー  
600-700

(74)代理人 100081053

弁理士 三保 弘文

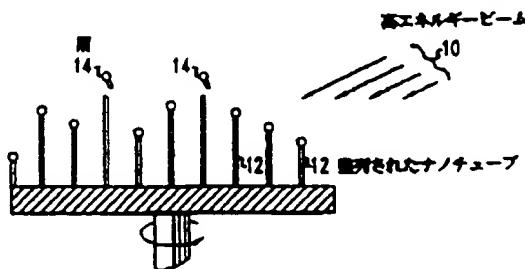
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブを含む物を製造するための方法および切り取られたカーボンナノチューブ  
を含むデバイス

(57)【要約】

【課題】 本整列されたナノチューブの一揃いの放射特性を改善する方法を提供する。

【解決手段】 整列されたナノチューブアレイの放射特性は、ナノチューブの端部を切り取ることにより改善される。切り取りは、平均の切り取られたナノチューブ高さの例えば30%以内の高さを有し、実質的にエンドキャップのない端部を有するナノチューブ(12)を提供する。キャップのない端部は、望ましい電界集中を提供し、高い均一性は、寄与するナノチューブの数を増大させる。



【請求項27】前記デバイスは、エネルギー蓄積デバイスであることを特徴とする請求項23記載のデバイス。

【請求項28】前記切り取られたナノチューブの少なくとも50%にエンドキャップがないことを特徴とする請求項23記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エレクトロンフィールド（電子電界）エミッタを含むデバイスに係り、特にカーボンナノチューブを含むフィールドエミッタに関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロンフィールドエミッタは、マイクロ波増幅器およびフラットパネルフィールドエミッションディスプレーを含む様々な用途にとって有用である。

【0003】電力増幅器のようなマイクロ波真空管デバイスは、通信、レーダ、電子的戦争およびナビゲーションシステムを含む多くの現代のマイクロ波システムの必須の構成要素である。半導体マイクロ波増幅器が利用可能であるが、それらは、一般に、ほとんどのマイクロ波システムにより必要とされる電力の能力を欠く。マイクロ波管増幅器は、対照的に、遙かに高い電力レベルにおけるマイクロ波エネルギーを提供する。管デバイスのより高い電力レベルは、電子が半導体におけるよりも真空中で遙かに高い速度で進行するという事実の結果である。高速であることは、同じ移動時間でより大きな構造の使用を可能にする。そして、大きな構造はより大きな電力レベルを可能にする。

【0004】マイクロ波管デバイスは、典型的には、ビームが入力信号と相互作用する領域中に電子ビームを導入することにより、そして変調された電子ビームから出力信号を引き出すことにより動作する。例えば、A.W. Scott, *Understanding Microwaves*, Ch. 12, John Wiley & Sons (1993) を参照のこと。マイクロ波管デバイスは、進行波管、グリッド管、クライストロン、交差磁界形増幅器およびジャイロトロンを含む。

【0005】マイクロ波管にとっての電子の通常の源は、熱イオン放射カソード（陰極）であり、典型的にはバリウム酸化物またはトリウム酸化物との混合物で任意的にコートされたタンクステンカソードから形成される。カソードは、平方センチメートル当たり数アンペアのオーダーで熱イオン電子放射を生成するために、約1000°Cの温度まで加熱される。

【0006】熱イオンカソードの必要な加熱は、数多くの問題を生じる。カソード寿命は、バリウム酸化物のようなカソードの主要構成要素が、高い動作温度において気化し、バリウムがなくなつたとき、カソード、したがつて管はもはや動かなくなるので、カソード寿命が制限される。多くの進行波管（TWT）は、例えば、1年よ

りも短い動作寿命を有する。

【0007】また、カソードを動作温度にまでする必要性は、数分間までの放射遅延を生じ、これはほとんどの商業的用途に受け入れることができない。さらに、高温動作は、一般に、ファンの様な周辺冷却システムを必要とし、これによりデバイスまたはシステム全体のサイズを増大させる。したがつて、そのような高温動作を必要としないマイクロ波管デバイス、例えば冷陰極デバイスを開発することが望まれている。

【0008】別の有望なフィールドエミッタの用途は、薄型マトリクスアドレス可能なフラットパネルディスプレーである。例えば、Semiconductor International, December 1991, p. 46, C.A. Spindt 等による IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 38, 2355 (1991), I. Brodie および C.A. Spindt による Advances in Electronics and Electron Physics, P.W. Hawkes 編, Vol. 83, pp. 1 (1992)、および J.A. Castellano による Handbook of Display Technology, Academic Press, 254 (1992)、および米国特許第4,940,916号、第5,129,850号、第5,138,237号および第5,283,500号を参照のこと。

【0009】様々な特性が、フィールドエミッションデバイスのカソード材料として有利であることが知られている。放射電流は、好都合なことに、すぐ手に入る集積回路から得ることができる範囲の駆動電圧で電圧動作可能である。典型的なデバイス寸法（例えば、1 μmのゲートーカソード間隔）に対して、25 V/μm以下の電界で放射するカソードが、一般に典型的なCMOS回路にとって望ましい。放射電流密度は、望ましくは、フラットパネルディスプレー用途に対して 1 - 10 mA/cm<sup>2</sup> の範囲であり、マイクロ波電力増幅器用途に対して > 100 mA/cm<sup>2</sup> である。

【0010】放射特性は、望ましくは、ある源と別の源とで再現性があり、かつ望ましくは数万時間の非常に長い時間間隔において安定である。放射変動（雑音）は、望ましくは、デバイス性能を制限することを防止するために十分に小さい。カソードは、望ましくは、イオン衝撃、残存ガスとの化学反応、過度な温度およびアーク発生などの真空環境中の望ましくない減少に対して耐性がある。最後に、カソードの製造は、望ましくは、安価で、例えば非常にクリティカルなプロセスではなく、幅広い用途に適合可能である。

【0011】通常のフィールドエミッションカソード材料は、典型的には、サブミクロンサイズの尖った先端を有するMoのような金属またはSiのような半導体材料からなる。有用な放射特性は、これらの材料について示されてきたが、放射に必要とされる制御電圧が、これらの高い仕事関数および比較的の鈍い（即ち、不十分に鋭い）先端のために比較的高い（約100 V）。

【0012】この高電圧動作は、エミッタ先端へのイオ

密度のカーボンナノチューブを提供することは、比較的困難であった。これは、ある部分で、ナノチューブが、一般に、不均一な高さの緩やかに絡まった針またはスパゲッティ型のワイヤの集合に似ており、ある部分で導電性基板にナノチューブを取り付ける問題があるためである。整列されたナノチューブアレイを形成するための最近発見された技法は、しかしながら、そのような高密度をより容易に達成可能にする。

【0023】さらに、電子電界放射は、エミッタの幾何学的特徴が小さく作られるとき、鋭い先端近くの電界の集中により強化される。カーボンナノチューブの小さな直径、例えば1.3nmのような小ささは、有効な電界集中特徴を提供する。しかし、ナノチューブの端部は、強化された電界集中および電子放射に対しても小さい曲率半径を提供する。

【0024】実際、ナノチューブ先端からの電子放射は、側面からの放射よりも容易である。例えば、先端放射は、適かに低い電界レベルで生じる。このようにより多数のナノチューブ端部が露出されたナノチューブフィールドエミッタ構造を形成することが有利である。また、本発明により提供されるエミッタデバイスのアノードに向けられた鋭いキャップのない端部を有することがさらに有用である。

【0025】別の重要なナノチューブフィールドエミッタの構造的特徴は、基板の表面からの突き出し先端の高さである。突き出しの均一性は、放射に寄与するナノチューブ先端の数を増大させるために重要である。具体的には、最も高い突き出し先端による局所的電界の遮蔽のために、電界放射に対する寄与は、これらの最も高い先端により支配的であり、近くのあまり突き出していない先端の寄与は小さくなる。

【0026】したがって、電界放射用途について、切り取られたナノチューブは、望ましくは基準的距離の30%内の高さを有し、より好ましくは10%の範囲内である。基準的距離は、基板表面からの切り取られたナノチューブの平均高さと隣接するナノチューブ間の平均距離のうちの小さい方である。放射以外の用途、例えばエネルギー蓄積の用途に対して、切り取られたナノチューブは、好ましくは、平均の切り取られたナノチューブ高さの30%の範囲内の高さを有し、より好ましくは10%の範囲である。

【0027】これらの理由のために、本発明は整列されたナノチューブアレイの切り取りにより、改良されたエミッタ密度および放射電流密度を示す構造を提供する。エミッタ構造の製造は、以下の通りである。

【0028】整列されたカーボンナノチューブアンサンブルが製造される、即ち得られる、整列されたナノチューブの成長の正確なメカニズムははつきりとは分かっていないが、成長を得るための方法は以下のように知られている。そのような製造方法は、化学的気相成長法、電

気的アーカ放電およびレーザ切除を含む。ナノチューブ合成において例えば成長プラズマ中で印加されたまたは自然に存在する電界により整列された成長を強化することができる。温度勾配の使用のような他の技法もナノチューブの整列された成長を促進するために適している。【0029】そして、ナノチューブは、鋭い先端を有する均一な高さのナノチューブを提供する。切り取りの後に、小さな直径のカーボン半球が切り取られた端部の上に形成される。上述したように、そのような半球は、直径がナノチューブ自体の直径よりも大きくない場合、キャップとは考えられない。平均的ナノチューブ直径は、ナノチューブが單一ウォール型か、マルチウォール型かまたは束ねられた單一ウォール型かに依存して、約1.3-200nmの範囲にある。

【0030】單一ウォールナノチューブは、1ないし5nmのオーダーの典型的な直径を示す傾向にあり、しばしば束の形になる。マルチウォールナノチューブは、同心グラファイト円筒を含み、10ないし50nmのオーダーの典型的な直径を示す傾向にある。両方のタイプのアスペクト比は、典型的には100ないし10,000である。本発明による整列され切り取られたナノチューブの支持基板からの平均的な高さは、典型的には0.01-1000μmの範囲にあり、好ましくは0.1-100μmの範囲にある。

【0031】本発明の一実施形態によれば、図1に示すように、高エネルギービーム100が、整列されたナノチューブ12のアンサンブルを切り取るために使用される。適切なビームは、レーザビーム、電子ビームおよびイオンビーム（例えばアルゴンまたは酸素プラズマ）を含むが、これらに限定されない。イオンビームまたはプラズマビームは有利である。例えば、点源ビーム、複数の平行ビームまたは平坦ビームを、イルミネーションの静止モードまたはスキャニングモードの何れかで使用することができる。

【0032】典型的には、基板は切り取りの均一性を改善するために回転される。ナノチューブ12は、ビームが接触する点において、気化して、ナノチューブは整列されたナノチューブを通してビームが伝播するにつれて1つずつ切り取られる。光真空吸引または緩やかなガス吹きつけが、屑14を掃き出すために、レーザビームの場合に特に任意的に使用される。

【0033】より高いナノチューブは、入射するビームを吸収し気化する傾向にあり、これによりより短いナノチューブを遮蔽して、ビームの傾斜がこのシャドウ効果が得られるように望ましくはセットされる。望ましい傾斜は、 $(1\text{ nm}/dN)$ の3の因数の範囲にあり、これはラジアンで測定され、ここで $dN$ は、隣接するナノチューブ間の平均距離である。ナノチューブの低い密度を有するサンブルに対して、しかし、ビームの傾斜の要求および基板の平坦さの要求は、この実施形態を比較的の困

けられる。

【0044】擦る動作は、線形、回転またはランダムな動作であってもよい。望ましくは、少なくとも1つのスペーサ44が、切り取り高さを制御するために、ナノチューブ42と熱いカーボン可溶性金属40との間に使用される。この固相アプローチにおいて、カーボン溶解固体金属または合金の温度は、望ましくは、その融点より少なくとも20°C低く維持される。

【0045】整列されたカーボンナノチューブを切り取るための別の実施形態が図4A-4Dに示されている。この実施形態によれば、整列されたカーボンナノチューブ50は、図4Aおよび4Bに示されているように、固体マトリクス52中に実質的にカプセルに入れられる。カプセル化は、金属、エポキシを含むポリマー、セラミックまたは複合材料を含む何れかの適切なマトリクス材料を使用して行われる。

【0046】例えば、低融点はんだの溶融金属または合金は、ナノチューブアレイに浸透し、そして凝固することを許容される。望ましくは、そのような金属または合金は、ナノチューブのぬれを改善するためのカーバイド形成元素（例えば、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W）の小さな混合物を含む。典型的には、カーバイド形成元素の原子数は、ナノチューブ中のカーボン原子の数の50%よりも多くない。

【0047】ナノチューブアレイに浸透させ、複合物を乾燥させ、かつ金属塩を金属マトリクスに還元するため複合物を焼くことにより、任意的に水または溶剤に可溶性のバインダを含む、水または溶剤に可溶性のCuCl<sub>2</sub>、CuSO<sub>4</sub>またはInCl<sub>3</sub>のような金属塩溶液中でナノチューブをカプセルに入れることも可能である。ポリマーのカプセル化剤（導電性または非導電性）も有用である。

【0048】固体マトリクス52中に埋め込まれた整列されたナノチューブ50を含む複合物構造54が、図4Cに示されているような切り取られたナノチューブ56を提供するために、ナノチューブアレイ基板と平行に切断または研磨される。この構造の切断または研磨された表面は、例えば金属マトリクスの場合酸または塩基により、または水溶性または溶剤可溶性マトリクスの場合は水または溶剤により軽くエッチングされる。この最後の処理ステップは、切り取られた端部および比較的均一な高さを有する突き出しナノチューブ58を含む所望の構造60を作る。

【0049】本発明により形成される整列されかつ切り取られたナノチューブアレイ構造は、以下に説明するマイクロ波真空管デバイス、フラットパネルフィールドエミッショニスプレーおよび水素貯蔵デバイスを含む様々なデバイスにとって有用である。

【0050】ナノチューブエミッタ構造を含むデバイス前述したように形成されたエミッタ構造は、マイクロ波

真空管デバイスおよびフラットパネルフィールドエミッショニスプレーを含む様々なデバイスにとって有用である。低い印加電圧における十分な電子放出が、典型的には、放出源に近接した（典型的には、約1-10 μmの距離）加速ゲート電極の存在により達成されるので、構造の能力を強化するために、エミッタ構造中に多数のゲート孔を有することが好都合である。具体的には、多数のゲート孔を有するファインスケールの、ミクロンサイズのゲート構造が、高いエミッション効率を得るために有利である。

【0051】したがって、本発明の一実施形態においては、グリッド構造は、ここに示されたナノチューブエミッタ構造の前方に形成される。グリッドは、電子放出カソードとアノードとの間に配置された導電性要素である。これは、カソードから分離されているが、電子放出を励起するためにナノチューブエミッタに十分に近く、典型的には、電子放出するナノチューブ先端の10 μm以内である。この近い間隔は、エミッタ先端が比較的均一な高さを有する場合にのみ可能である。前述したように、本発明の製造プロセスは、そのような均一性を示すナノチューブ先端を提供する。

【0052】グリッドは、一般に、酸化アルミニウムまたは二酸化珪素のような電気的絶縁層によりカソードから分離されている。好都合なことに、本発明におけるグリッド構造は、多数の孔を有する、例えば薄膜または薄いホイルのような電気的に導電性の層を含む。各孔の中で、電界がカソードとグリッドとの間に印加されたとき、多数のナノチューブが電子を放出する。

【0053】グリッド孔の寸法は、典型的には、平均最大寸法（例えば、直径）で0.05-100 μmの範囲であり、好ましくは少なくとも0.1 μmであり、製造を容易にするためにより好ましくは少なくとも0.2 μmである。平均的最大寸法は、好ましくは20 μmよりも大きくなり、より好ましくは、グリッド孔の密度を増大させかつ電子放出を生じるために必要な電圧を低減するために、5 μmよりも大きくなり、円形の孔が、有利であり、これらは、比較的低い垂直モーメントスピードを有する望ましい平行な電子ビームを提供する。

【0054】グリッド導体の厚さは典型的には、0.05-100 μmの範囲にあり、好ましくは0.05-10 μmである。グリッド導体材料は、典型的には、Cu、Cr、Ni、Nb、Mo、Wまたはこれらの合金のような金属から選択されるが、酸化物窒化物およびカーバイトのような導電性セラミック材料の使用も可能である。孔を開けられたグリッド構造は、典型的には、通常の薄膜体積およびフォトリソグラフィのエッチングにより準備される。

【0055】好都合なことに、グリッドは、米国特許第5,681,196号および第5,698,934号に開示されたような高密度孔あきゲート構造である。非常

場合、グリッド中の異なる孔からの電子ビームが融合することを禁止することが望ましい。具体的には、ビームが融合する一方個別に発散している場合、結果としてのビームの位相空間密度は低下することになる。これは、いずれの所定の点においても、電子は、様々な異なるモーメントと共に発見されるからである。

【0067】静電的レンズを孔中に作ることにより、各孔からの発散角を低減することができる。しかし、リューガンの定理は、レンズが垂直のモーメントスピードを低減することができる範囲を制限する。放出領域がレンズ孔に等しい場合、実質的な改善は得られない。放出領域がレンズ孔よりも小さい場合、レンズの半径に対する放出領域の半径の比で、適切なレンズ設計により垂直モーメント分布を低減することができる。

【0068】したがって、各孔の中心近くの小さなスポット、即ちせいぜい孔の面積の70%、好ましくはせいぜい50%のみからの放出を許容することが望ましい。特定の放出孔に対して、孔領域よりも小さい小さな領域のみが導電性であるように、基板をバターン化することにより放出を制御することができる。例えば、孔の中心を除くナノチューブエミッタ上に非放出上層を体積することにより、放出孔内の中心領域のみが活性化されかつ電子を放出するように、ナノチューブ合体プロセスを制御することにより放出を制御することも可能である。

【0069】多層アバーチャードグリルは発散角を減少させるために有用である。そのような多層グリッドにおいて、第1のグリッドは負の電位で動作する。第1のグリッドは、その平均最大孔寸法（例えば、円形孔の場合直径）の典型的には0.05ないし10倍カソードの上にあり、好ましくは0.3ないし2倍である。典型的には、孔は円形であり、0.05ないし100μmの直径を有し、好ましくは少なくとも0.1μmであり、より好ましくは少なくとも0.2μmである。

【0070】この第1のグリッドは、孔の端部近くのカソード表面における電界を低減し、これにより端部からの放出を優先的に抑制する。後続のグリッドは、典型的には、カソードに対して正の電圧を示す。多層グリッド構造は、少なくとも2層を有し、好ましくは図9に示されているように少なくとも4層のグリッド導体を有する。グリッド導体100A、100B、100C、100Dは、絶縁体101A、101B、101C、101Dにより分離されており、整列された孔102を定義する。

【0071】各孔102内に配置されたナノチューブエミッタ103は、基板105上に配置されたカソード導体104により支持されている。グリッド導体100A-100Dは、電子ビームが進行中に集中されることを可能にする。エミッタ（100A）に最も近い第1のグリッド層は、一般に、負にバイアスされており、グリッド孔102の端部近くのフィールドエミッションの抑制

により、垂直のモーメントを低減させる。

【0072】第1のグリッド上の負のバイアスは、表面の垂直に対してより平行に近いモーメントを有するものに発散する電子ビームを集中させる。アノードに印加される電界が、負に荷電されたグリッドの存在がある場合にも放出を強制するに十分に大きい場合、單一のグリッドが同様に有用な特性を提供する。しかし、複数のグリッドは、アノード上の必要な電圧を低減することに有利であり、より良好に平衡化された電子ビームを提供することに有利である。

【0073】多層グリッド構造は、通常の薄膜堆積およびホトリソグラフィ技法により形成される。図8のグリッド構造は、図9および10に示されているように、前述したパーティクルマスク技法により形成することもできる。グリッド導体層100A-100Dの厚さは、典型的には、0.05ないし100μmの範囲にあり、好ましくは0.1ないし10μmの範囲にある。グリッド導体層は、一般に、Cu、Cr、Ni、Nb、Mo、Wのような金属またはこれらの合金から選択されるが、酸化物、窒化物およびカーバイトのような導電性セラミックの使用も可能である。絶縁体層101A-101Dは、典型的にはシリカまたはガラスのような材料から形成される。

【0074】図9において、マスクパーティクル106は、典型的にはフェローマagnetic（例えば、Fe、Ni、Coまたはこれらの合金）である。望ましいパーティクルサイズは、典型的には平均直径0.1-20μmの範囲である。例えばナノチューブエミッタ構造上へのスプリンクラ散布によるパーティクルの配置において、垂直方向の磁界が印加される。これは、フェロマagneticパーティクル106に、少なくとも2個のパーティクルを含む垂直方向に長い球のチェーンを形成させる。

【0075】いくつかの球のチェーンは、他のものよりもより多くのパーティクルを有する可能性があるが、これは、多層グリッド構造を堆積させるプロセスに影響を与えない。多層スタックへの絶縁スペーサ層（101A-101D）およびグリッド導体層（100A-100D）の交替的堆積の後に、例えば、永久磁石を使用して磁気的に引っ張ることによりまたは化学的エッチングにより、フェロマagneticパーティクル106が除去される。

【0076】代替的なパーティクルマスクアプローチが、図10に概略的に示されている。この代替的アプローチにおいて、引き延ばされた即ち偏長のフェロマagneticパーティクル107は、それらが基板105、導電体層104およびナノチューブエミッタ103上への多層グリッド構造（100A-100Dおよび101A-101D）の堆積中に、マスクパーティクルとして働くように垂直に起立するように、垂直の磁界の存在下で散布される。そして、パーティクルマスクは、前述したように除去される。

f hydrogen in single-walled carbon nanotubes," Nature, Vol. 386, 377 (1997) を参照のこと。改良された水素の吸い上げは、電気自動車のための効率的な燃料電池のようなエネルギー蓄積用途にとって望ましい。本発明の切り取られた高密度均一高さのナノチューブ構造は、水素吸着のために同時に開いており、したがって水素蓄積のための有用な特性を提供する大きな密度の開いたナノチューブ端部を提供する。

【0089】同様に、切り取られたナノチューブ構造は、グラファイトインターラーニングコンパウンドを形成する傾向にあるリチウム、ナトリウム、ボタジウムおよびセシウムのような溶解したアルカリ金属の比較的容易な吸い上げに適している。リチウムイオン電池として知られているように、グラファイトタイプ材料中のリチウムイオンの電気分解の蓄積は可逆的である。

【0090】J.R. Dahn 等による "Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials," Science, Vol. 270, 590 (1995) を参照のこと。したがって、本発明の切り取られたナノチューブ構造を、リチウムイオン電池のような二次(充電可能な)電池における効率的な負極として使用することができる。特に、カーボンナノチューブの低い密度は、単位電池重量当たりの高エネルギー密度を提供することになる。

#### 【0091】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、整列されたナノチューブのアンサンブルの放射特性を改善する方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態による整列されたナノチューブの切り取りを示す図。

【図2】本発明の別の実施形態による整列されたナノチューブの切り取りを示す図。

【図3】本発明のさらなる実施形態による整列されたナノチューブの切り取りを示す図。

【図4】本発明の追加的な実施形態による整列されたナノチューブの切り取りを示す図。

【図5】本発明により形成されたナノチューブカソードを示す図。

【図6】進行波管構造を示す図。

【図7】図6の進行波管の電子錶構造の拡大図。

【図8】本発明によりナノチューブカソード表面から電子ビームを抽出し、加速しあつ集中させるために設計された多グリッド構造を示す図。

【図9】磁性マスクパーティクルスタックを使用する多層グリッド構造の形成を示す図。

【図10】引き延ばされたマスクパーティクルを使用する多層グリッド構造の形成を示す図。

【図11】本発明によるフラットパネルフィールドエミッショングディスプレーを示す図。

#### 【符号の説明】

10 高エネルギービーム

12, 30, 50 整列されたナノチューブ

14 肩

20 整列されたカーボンナノチューブ

22 ホットブレード

24 基板

32 カーボン可溶性金属

40 固体金属または合金

42 ナノチューブ

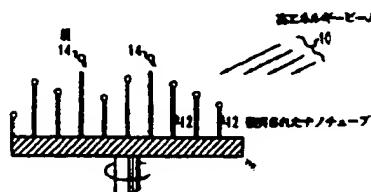
44 スペーサ

52 固体マトリクス

56 切り取られたナノチューブ

58 突き出たナノチューブ

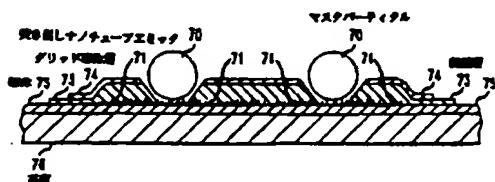
【図1】



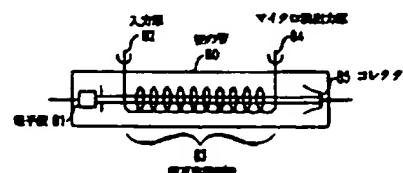
【図2】



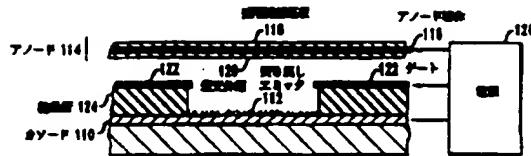
【図5】



【図6】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	△-70-1 (参考)
H 01 J 25/38		H 01 J 25/38	
29/04		29/04	
31/12		31/12	C
// C 01 B 3/00		C 01 B 3/00	B
(71) 出願人 596077259		(72) 発明者 グレゴリー ピーター コチャンスキー	
600 Mountain Avenue,		アメリカ合衆国、08812 ニュージャージー、	
Murray Hill, New Jersey 07974-0636 U. S. A.		デュンエレン、サード ストリート	
324			
(72) 発明者 サンゴー ジン		(72) 発明者 ウェイ ツー	
アメリカ合衆国、07946 ニュージャージー、ミリントン、スカイライン ドライブ		アメリカ合衆国、07059 ニュージャージー、ワーレン、シェアーマン テラス 4	
145			